

Introdução Os compostos retardadores de chama (RC) são adicionados a diversos materiais de uso comum para lhes conferir resistência ao fogo.

Os RC são catalogados como: micro poluentes, compostos xenobióticos e poluentes orgânicos persistentes (POPs) com potencialidade de se acumularem no ambiente por longos períodos de tempo. Os RC têm sido encontrados em muitos rios e sedimentos costeiros em Portugal, provenientes das descargas de efluentes das estações de tratamento de águas residuais (ETAR) [1].

A biodegradabilidade e a biotransformação por culturas mistas dos RC ainda não se encontra bem estudada em reactores à escala laboratorial.

Metodologia

Escolha dos compostos RC a estudar

• Foram escolhidos RC dos dois grupos com maior toxicidade para seres vivos, **PBDEs**: Dibromoneopentil glicol (DBNPG), Decabromodifenil éter (PBDE-209), Hexabromociclododecano (HBCD) e Tetrabromobisfenil A (TBBPA) e pelos **OPEs**: Tris(2-cloroetil) fosfato (TCEP) e Trifenilfosfato (TPhP). Foi também critério para a escolha destes a sua volatilidade e capacidade de adsorção

Preparação dos reactores

• Prepararam-se 6 reactores com solução de meio mineral suplementado com soluções de micronutrientes, macronutrientes, e os compostos RC a estudar como fonte de carbono em concentrações predefinidas.
• Os reactores foram inoculados com biomassa proveniente da ETAR.

Objectivos

- Desenvolver e otimizar métodos analíticos para detecção de RC por HPLC-UV para monitorizar reactores biológicos sequenciais (RBS)
- Estudar biodegradabilidade e/ou biotransformação, por culturas mistas de ETAR, dos RC: Difenil Éteres Polibrominados (PBDE) e Ésteres Organofosforados (OPE).

Monitorização dos reactores

• Os reactores foram inoculados e o respectivo RC adicionado no momento do arranque, durante 7 dias consecutivos foram colhidas amostras diárias de cada reactor. cada 7 dias foi feita novo arranque dos reactores mantendo a biomassa inicial (após centrifugação/lavagem). O estudo teve a duração total de 3 semanas.

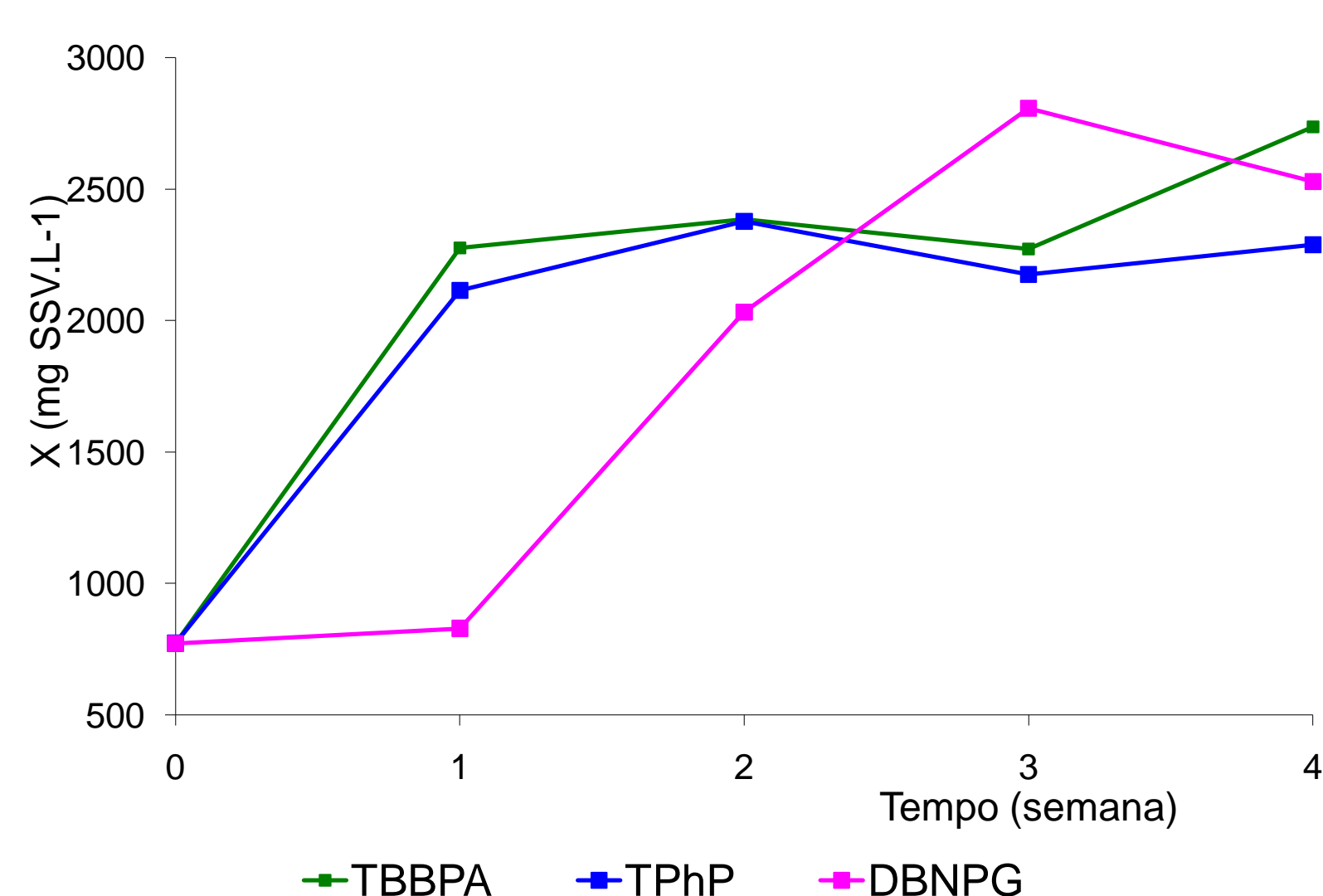
• RC analisados por HPLC-UV e monitorização de: pH, oxigénio dissolvido (OD), temperatura e, semanalmente, a densidade óptica

Detecção e análise em HPLC

- HPLC Varian Prostar; detector UV Prostar 325 UV-Vis a 210 nm (TCEP, DBNPG, HBCD e TPhP) e 275 nm (BPA e TBBPA)
- Coluna LiChroCart 250-4 HPLC-Cartridge Purosphere Star RP-18 endcapped (5µm)
 - Fase móvel: metanol:água (70:30) pH 3
 - Caudal: 0,6 mL.min⁻¹, 20 min
 - Volume injectado: 20 µL

Resultados/discussões

Concentração da biomassa dentro dos reactores



Biomassa estabilizou após 3 semanas da inoculação dos reactores
Apresentam-se resultados para RC para 3 semanas consecutivas

HPLC - Linearidade dos diferentes compostos estudados

Composto	CAS	Comprimento de onda (nm)	Linearidade	Coef. correlação
DBNPG	3296-90-0	210	$A = 2,9 \times 10^4 \times C + 7,4 \times 10^4$	$R^2 = 0,9967$
HBCD	3194-55-6	210	$A = 5,1 \times 10^4 \times C - 8,6 \times 10^3$	$R^2 = 0,9564$
TPhP	115-86-6	260	$A = 2,2 \times 10^2 \times C + 6,8 \times 10^2$	$R^2 = 0,9659$
TBBPA	79-94-7	275	$A = 2,5 \times 10^3 \times C + 8,4 \times 10^3$	$R^2 = 0,9821$

DBNPG e TBBPA apresentam uma boa linearidade para monitorização dos compostos em HPLC com detector de UV

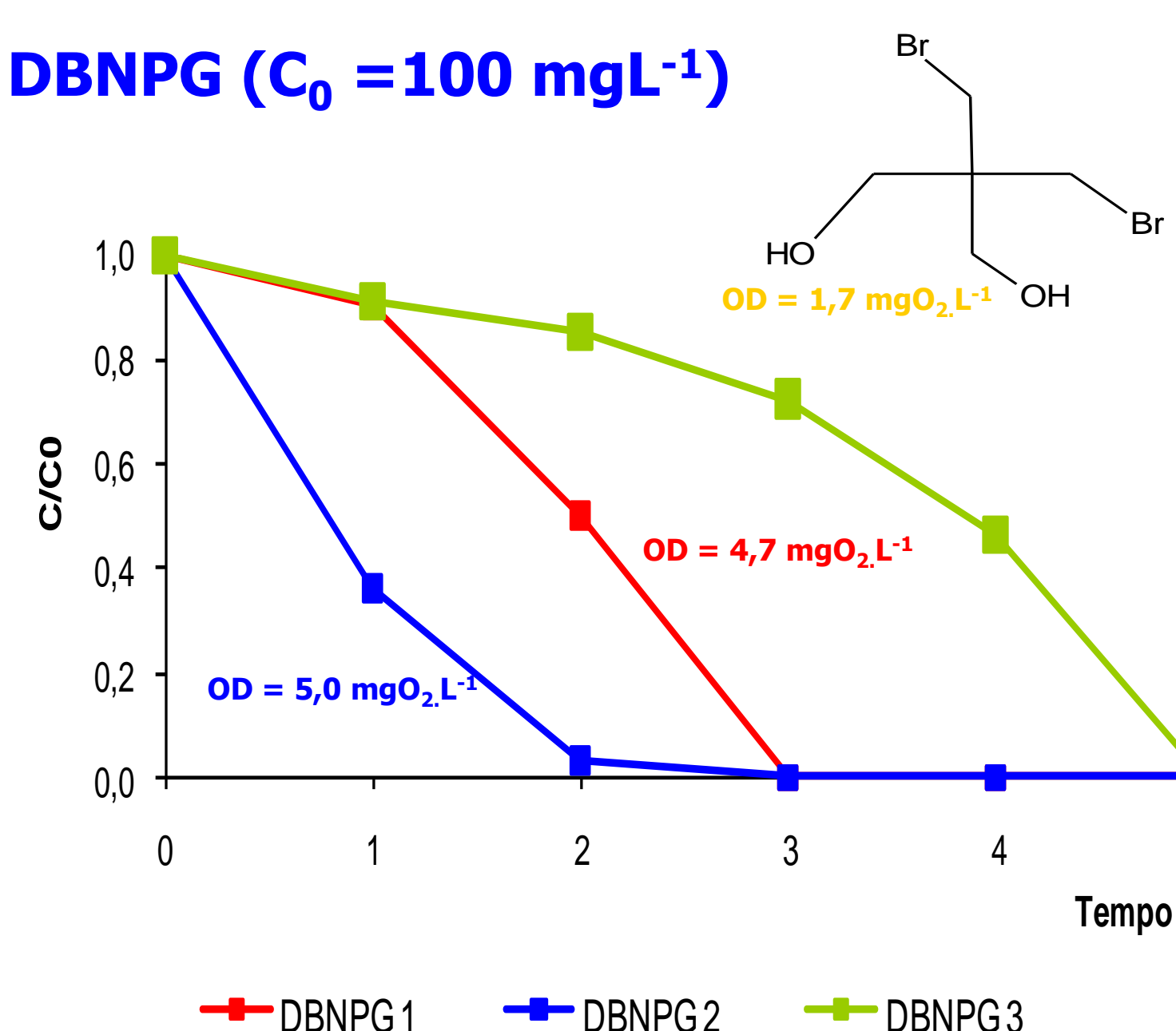
Concentração dos RC nos reactores

DBNPG e TPhP

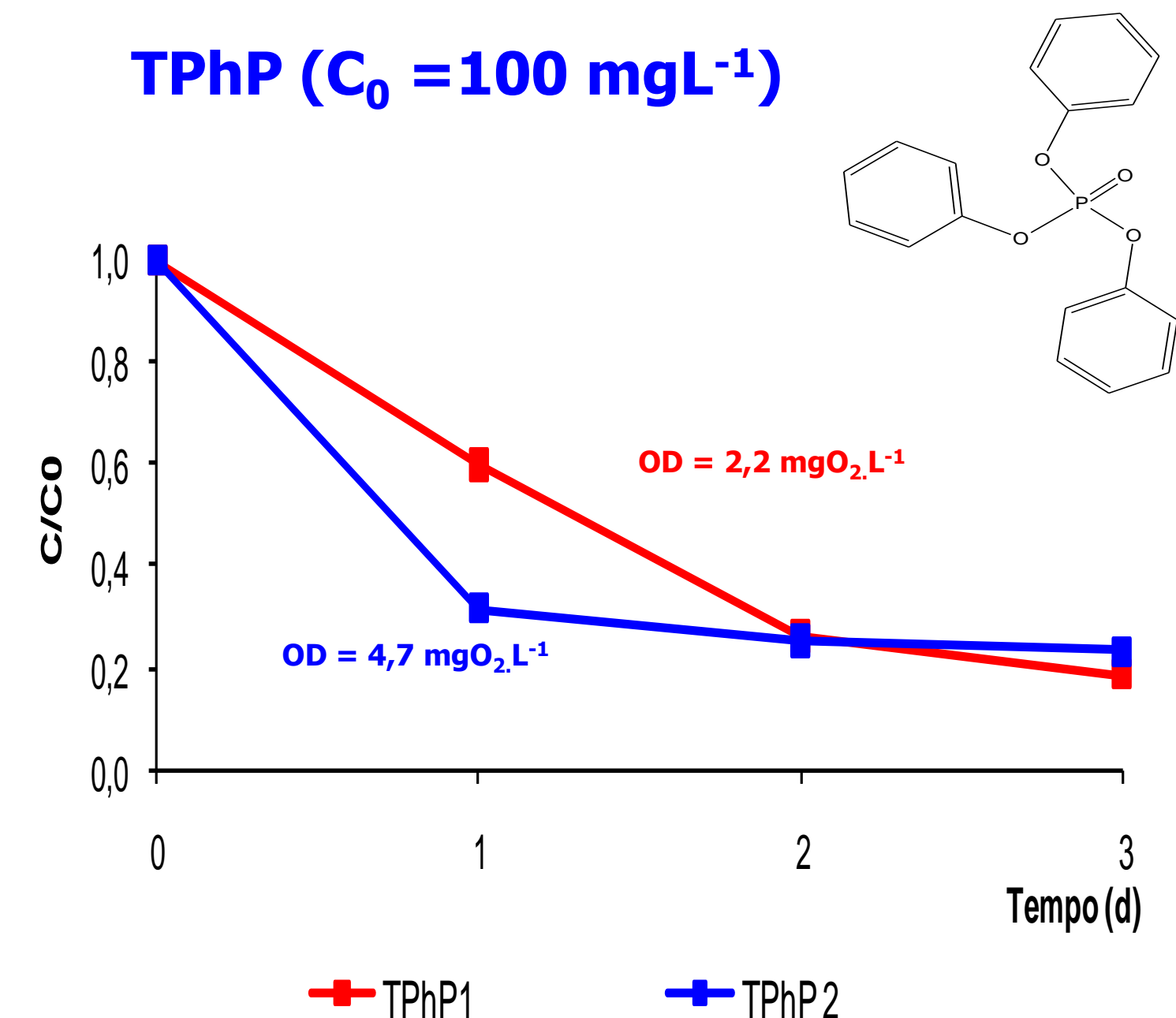
- Concentração DBNPG reduziu-se para valores indetectáveis e TPhP apresentou alguma diminuição da sua concentração mas muito lentamente
- Diminuição da concentração do DBNPG é influenciada pela concentração OD, resultando em baixa remoção para valores baixos de OD

Biodegradação

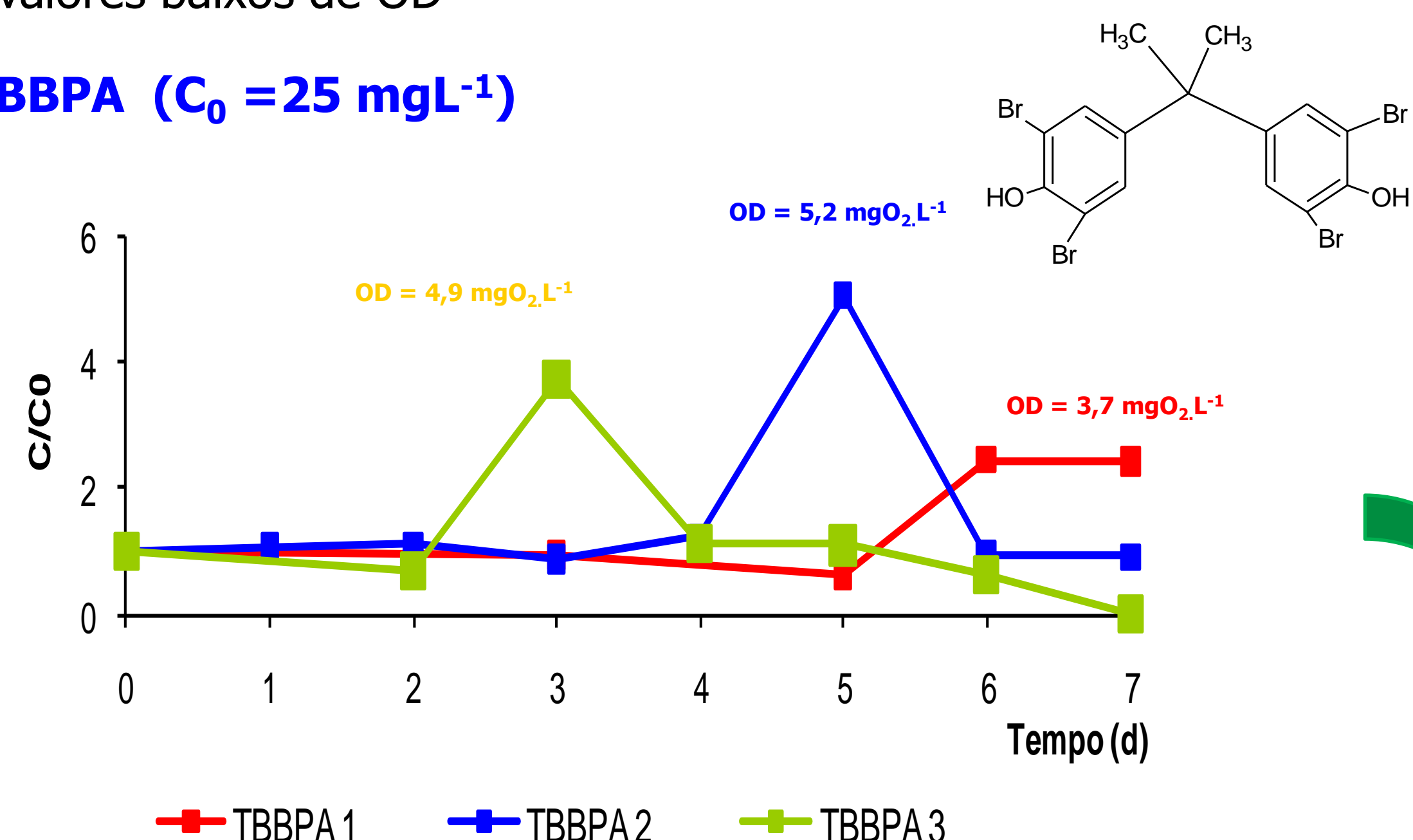
DBNPG (C₀ = 100 mgL⁻¹)



TPhP (C₀ = 100 mgL⁻¹)



TBBPA (C₀ = 25 mgL⁻¹)



1, 2 e 3 representam as 3 semanas consecutivas

Adsorção – desadsorção

TBBPA

- TBBPA apresenta oscilações na concentração ao longo dos ciclos de 7 dias de 3 semanas consecutivas sob condições aeróbias, sugerindo mecanismos de equilíbrio de adsorção– desadsorção
- Está ainda sob investigação se TBBPA poderá ser completamente mineralizado se houver alternância das condições anaeróbias e aeróbias, uma vez que após a remoção dos bromos do TBBPA, parece haver uma deshalogenação em meio redutor que leva ao aparecimento do BPA [2]

Conclusões

- Monitorização dos RC por HPLC-UV mostrou ser boa alternativa a outras técnicas analíticas apresentando boas relações lineares
- Concentração DBNPG reduziu-se para valores indetectáveis e TPhP apresentou alguma diminuição da sua concentração mas muito lentamente
- TBBPA parece participar em processos e adsorção – desadsorção ainda em fase de estudo

Trabalho Futuro

- Estudar a volatilização dos compostos mantendo as mesmas condições mas na ausência da biomassa
- Verificar se existe adsorção dos compostos RC à biomassa, usando técnica de extracção por ultrassons
- Caracterizar biodiversidade da biomassa por técnicas microbiológicas

Referências

- [1] Clara, M., Strenn, B., Saracevic, E., Kreuzinger, N. (2004). Adsorption of bisphenol-A, 17b-estradiol and 17a-ethinylestradiol to sewage sludge. *Chemos.*, **56**, 843–851
- [2] Ronen, Z., Abeliovich, A. (2000). Anaerobic-aerobic process for microbial degradation of tetrabromobisphenol A, *Applied and Environ. Microbiol.*, **66**(6), 2372-2377